

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-325019  
 (43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.CI. C01G 33/00  
 C01G 35/00  
 C23C 16/40  
 C23C 18/12  
 H01L 21/316  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242  
 H01L 39/24

(21)Application number : 08-074107  
 (22)Date of filing : 28.03.1996

(71)Applicant : SONY CORP  
 (72)Inventor : AMI TAKAAKI  
 HIRONAKA KATSUYUKI  
 ISOBE CHIHARU  
 IKEDA YUJI

(30)Priority

Priority number : 07 73882 Priority date : 30.03.1995 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF BISMUTH LAYER COMPOUND

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a layer compound having good crystallinity and improved electrical characteristics by using, as its precursor, a compound which is deposited on a substrate and has a fluorite structure and subjecting the precursor to heat treatment in an oxidizing atmosphere.

**CONSTITUTION:** In this production, source materials such as BiPh<sub>3</sub> (triphenylbismuth) used as a Bi source, Sr(DPM)<sub>2</sub> (dipivaloyl-strontium) used as an Sr source and Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> used as a Ta source are separately dissolved in an organic solvent such as tetrahydrofuran to obtain their respective solutions each having about 0.1mol/l concn. These solutions are mixed together in liquid volume ratios of Bi:Sr:Ta of 2:1:2 as the initial values and the resultant mixed solution is transferred and introduced into a preheated vaporized. Then, the vaporized solution is introduced together with Ar carrier gas into a reactor evacuated to about 10Torr, and there, the Bi, Sr and Ta sources are deposited on a substrate heated to about 600° C. Subsequently, an oxidizing gas such as oxygen is allowed to pass through the reactor to obtain a thin film having a fluorite structure. Further, the thin film thus obtained is subjected to heat treatment in a gaseous oxygen stream under ordinary pressure, at 800° C for 1hr to produce a thin film of the objective bismuth layer compound contg. Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub> as the main phase.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325019

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

| (51)Int.Cl. <sup>a</sup> | 識別記号 | 序内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 01 G 33/00             |      |        | C 01 G 33/00  | A      |
| 35/00                    |      |        | 35/00         | C      |
| C 23 C 16/40             | ZAA  |        | C 23 C 16/40  | ZAA    |
| 18/12                    | ZAA  |        | 18/12         | ZAA    |
| H 01 L 21/316            |      |        | H 01 L 21/316 | P      |

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-74107

(22)出願日 平成8年(1996)3月28日

(31)優先権主張番号 特願平7-73882

(32)優先日 平7(1995)3月30日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 綱 隆明

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72)発明者 広中 克行

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72)発明者 磯辺 千春

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74)代理人 弁理士 松隈 秀盛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ピスマス層状化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 良好的な結晶性、電気的特性等の物性を有する  
ピスマス層状化合物を製造する方法を提供する。

【解決手段】 フルオライト系構造を有する化合物を前  
駆物質とし、これを熱処理してピスマス層状化合物を得  
るピスマス層状化合物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルオライト系構造を有する化合物を前駆物質とし、これを熱処理してビスマス層状化合物を得ることを特徴とするビスマス層状化合物の製造方法。

【請求項2】  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}_c)(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_e$  なる組成式で表され、 $a, b, c, d, e$  は原子比で、0から1の値をとり、 $a+b+c=1$ ,

$$d+e=1$$

とされたビスマス層状化合物を得ることを特徴とする請求項1に記載のビスマス層状化合物の製造方法。

【請求項3】  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_e$  なる組成式で表されるビスマス層状化合物を得ることを特徴とする請求項1に記載のビスマス層状化合物の製造方法。

【請求項4】 上記熱処理を酸化性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1に記載のビスマス層状化合物の製造方法。

【請求項5】 上記フルオライト系構造を有する化合物は、反応温度300~700°Cで化学的気相成長方法により成膜され、

上記熱処理を酸化性雰囲気で、上記フルオライト系構造を有する化合物の反応温度以上の温度にて行うことを特徴とする請求項1に記載のビスマス層状化合物の製造方法。

【請求項6】 上記化学的気相成長における反応ガス圧を0.1~50 Torr とすることを特徴とする請求項5に記載のビスマス層状化合物の製造方法。

【請求項7】 上記化学的気相成長において、キャリアガスとして酸素を5%以上含む酸化性ガスを用いることを特徴とする請求項5に記載のビスマス層状化合物の製造方法。

【請求項8】  $\text{Bi}_2\text{Sr}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_e$  なる組成式で表されるビスマス層状化合物を得ることを特徴とする請求項1に記載のビスマス層状化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば強誘電性メモリ等の電子デバイスに用いて有用なビスマス層状化合物の製造方法に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】 ビスマス層状化合物は、110Kの臨界温度を有するビスマス系超伝導酸化物、あるいは強誘電性メモリ用材料等、産業上にも極めて重要な化合物群をなしている。これらの化合物を電子デバイスへ応用する場合には、薄膜化プロセスの開発が不可欠である。

## 【0003】

このビスマス層状化合物の構造は、例えば  $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$  に見られるが、c軸方向に柱状に伸びた擬正方晶系となっており、c軸方向に酸化ビスマスの層と他の元素の酸化物の層とが一定の順序で積層した、繰り返し構造をもつてなる構造を探る (G.A.SMOLEN

SKII et al., SOVIET PHYSICS-SOLID STATE, p651-655(1961)およびE.C.SUBBARAO, J.Phys.Chem.Solids Pergamon Press, Vol.23, p665-676(1962)参照)。そして、この繰り返し構造においては、1単位構造中のビスマス酸化物層の数や単位構造の長さは、各ビスマス層状化合物によって様々である。

【0004】 現在、このビスマス層状化合物の電子デバイスへの応用の試みが行われており、その中で、良好な強誘電性を示すビスマス層状化合物の薄膜が、MOD (Metal Organic Deposition) 法等スピンドロートによる方法により得られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、実際の半導体プロセスにおいてはクリーン(清浄)度の要請が厳しく、上述のスピンドロートによる成膜方法では、この要請を満足させることができない。

【0006】 従って、新たな成膜プロセスの開発が必要になるが、酸化物の薄膜に対しては、超高真空プロセス(例えば分子線エピタキシー法やレーザアブレーション)による酸化反応が困難である。また、半導体プロセスでよく用いられているMOCVD法(有機金属化学的気相成長法)を適用するには、水素ガスをキャリアとして用いることができないこと、良好なソース材料がないこと等の障害がある。

【0007】 上述した問題の解決のために、本発明においては、堆積プロセスと、酸化・結晶化プロセスとをそれぞれ別の工程、すなわち酸化プロセスを、酸化性雰囲気中でポストアニールを行うものとすることにより、良好な結晶性、電気的特性等の物性を有するビスマス層状化合物を製造する方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、フルオライト系構造を有する化合物を前駆物質とし、これを熱処理してビスマス層状化合物を得るビスマス層状化合物の製造方法である。尚、上記ビスマス層状化合物の典型例としては、 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}_c)(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_e$  ( $a, b, c, d, e$  は原子比で、0から1の値をとり、 $a+b+c=1, d+e=1$ ) なる組成式で表される。ただし、ビスマス層状化合物には非化学量論性があるため、厳密に上記組成式を満たすのは困難であり、ビスマス層状化合物が所定の層状構造をとればよいものとする。

【0009】 上述の本発明の構成によれば、フルオライト系構造を有する化合物を前駆物質として用いて、熱処理することにより、良好な結晶性や電気的特性を有するビスマス層状化合物を得ることができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明のビスマス層状化合物の製造方法は、まずフルオライト系構造を有する前駆物質を作製し、これを熱処理することにより所望のビスマス層

3  
状化合物を得るものである。

【0011】本発明の実施例の説明に先立ち、本発明の概要について説明する。

【0012】フルオライト系構造の基本となるフルオライト(萤石)構造は、萤石( $\text{CaF}_2$ )の結晶構造として古くから知られている。萤石の結晶構造は、立方晶系に属し、カルシウム原子は四面体的に、フッ素原子は立方体的に配置されている構造である。

【0013】このフルオライト構造は、萤石以外にも多くのフッ化物( $\text{MF}_2$ )でとられる他に、 $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$ , アクチノイド系列元素( $\text{Th} \sim \text{Am}$ )等の元素による酸化物( $\text{MO}_2$ )においてもとられる構造である。

【0014】さらにこれらの化合物は、いわゆる不定比化合物に属するために、金属元素、アニオン(FやO)元素の両方のサイトにおいて、大きな組成ずれに対する寛容性がある。例えば $\text{ZrO}_2$ においては、かなり大量のアルカリ土類金属その他を固溶させることができ、また酸化ウランにおいては、酸素過剰型の不定比化合物を構成しうる。

【0015】上述の酸化物によるフルオライト構造は、萤石のカルシウム原子のサイトに金属原子、フッ素原子のサイトに酸素原子がそれぞれ配列され、萤石と同じく立方晶系に属し高い空間対称性を有するものである。このフルオライト構造を有する酸化物( $\text{BO}_2$ )の結晶構造を図1に示す。図1より金属原子(B)は面心立方格子、酸素原子(O)は単純立方格子をとると同時に金属原子(B)は、酸素原子(O)の構成する立方体の体心に位置し、酸素原子(O)は金属原子(B)の構成する正四面体の中心に位置していることがわかる。

【0016】本発明による前駆物質となる、ビスマス化合物によるフルオライト系構造は、基本的にはこの図1に示した結晶構造において、Bのサイトにはビスマスおよびその他金属原子が配置され、酸素原子のサイトには酸素原子がそのまま配置されるものである。

【0017】この前駆物質のフルオライト系構造は、実際には上述の組成ずれ等によって、純粋なフルオライト構造の立方晶系から対称性がやや低下し、正方晶系、斜方晶系あるいは单斜晶系等の構造となる場合、あるいはフルオライト構造から若干変化した構造となる場合もあるものである。

【0018】前駆物質となるフルオライト系構造を有する化合物の作製において、特に薄膜を形成する場合には、既存の様々な成膜法を用いることができる。この成膜法としては、ゾルゲル法、MOD法等のスピンドットによる方法、LSMCD(Liquid Source Misted Chemical Deposition)法、メタルハライド(金属ハロゲン化物)を用いるCVD(化学的気相成長)法、DPM(DiPivaloylMethanato)等をソースとして用いるMO CVD(有機金属化学的気相成長)法、液相でソースの搬送と混合を行い反応室で急激に減圧して気化させるフ

ラッシュCVD法、さらに真空蒸着法、分子線蒸着法、レーザアブレーション法、スパッタ法等の物理蒸着法等の成膜法を探ることができる。

【0019】例えば前述のスピンドットによる方法では、約700°Cでフルオライト系構造の化合物が生成するが、CVD法によれば600°C以下の低温でフルオライト系構造の化合物が生成できる。

【0020】本発明によるビスマス層状化合物の製造方法において、前駆物質としての薄膜の組成は、目的とするビスマス層状化合物と同一の組成、あるいはその近傍の組成とする。

【0021】目的とするビスマス層状化合物としては、例えば強誘電体として用いる $\text{Bi}_x(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_y(\text{Ta}, \text{Nb})_z\text{O}_n$ の系のほか、前述したBi系酸化物超伝導体等があげられる。

【0022】前駆物質となるフルオライト構造の化合物の成膜条件は、好ましくは、

反応温度: 300~700°C

反応ガス圧: 0.1~50 torr

20 キャリアガス: 酸素を5%以上含む酸化性ガス中である。

【0023】前駆物質のフルオライト構造の化合物のアニール条件は、好ましくは、

アニール温度: 成膜温度以上850°C以下

雰囲気: 酸化性雰囲気

である。

【0024】このような条件で目的のビスマス層状化合物を製造することができる。

【0025】ここで、例えば組成式が $\text{Bi}_x\text{SrTa}_y\text{O}_z$ であるビスマス層状化合物の薄膜を形成する場合を例に探る。

【0026】上述の成膜法のうち、例えばフラッシュCVD法を用いる場合には、成膜のままのアニール処理をしない状態、いわゆるアズ・デボ(as deposition)状態でフルオライト構造を有する前駆物質を合成することができる。ここで、このフラッシュCVD法により成膜する場合を説明する。

【0027】このとき基板としては、例えばシリコン上に $\text{Ti}, \text{Pt}$ を順次スパッタ法により堆積したものを用いる。またCVDソースとしては、 $\text{Bi}$ 源として $\text{BiPh}_3$ (トリフェニルビスマス)、 $\text{Bi}(O-T\alpha_1)$ 等、 $\text{Sr}$ 源として $\text{Sr}(DPM)_2$ (ジビパロイルーストロンチウム)、 $\text{Sr}(\text{Me}, \text{C}, )_2 \cdot 2\text{THF}$ 等、 $\text{Ta}$ 源として $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{O}-i\text{Pr})_5$ 等から適切なものを選択する。ここで、 $\text{Bi}$ 源として、 $\text{Bi}(O-i\text{Pr})_3$ 、 $\text{Bi}(O-t\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Bi}(O-T\alpha_1)_3$ 等の、酸素を含む原料を使用する場合は、酸化性雰囲気でなくともフルオライト系構造の化合物が生成することがある。

【0028】これらのソース材料を有機溶媒等に溶かし液体状態で搬送し、Ar（アルゴン）キャリアガスと共にリアクター内に導入する。このとき、好ましくは0.1～10 torr程度に急激に減圧することによりソース溶液を気化させ、気相状態で基板上に堆積させる。酸化性ガスとして純酸素を用いる場合には、酸素分圧が全圧に対して50%程度になるように流量を調整して供給する。

【0029】各ソースの混合比については、好ましくは試作した薄膜の組成をEPMA（電子プローブマイクロアナライザ）や蛍光X線装置等により分析を行い、目的の組成との比較を行いそれをもとに混合比を調節することにより、正しい混合比を設定する。

【0030】ソース材料の供給組成比が適切であれば、基板温度300～700°C程度でフルオライト構造の単相あるいは単相に近い薄膜を得ることができる。

【0031】このようにして得られた前駆物質を、好ましくは800°Cにて1時間、酸化性雰囲気で、好ましくは常圧酸素気流中に熱処理することにより、ビスマス層状化合物Bi<sub>x</sub>SrTa<sub>y</sub>O<sub>z</sub>を主相とする薄膜を得ることができる。

【0032】こうして得られた薄膜に対して、例えばスパッタ法にて白金電極を形成することにより、電気的特性を測定することができ、このとき明確なヒステリシスを観測することができる。

【0033】一般にCVD法による生成物は、ソース同士の複雑な多段の素過程により様々となるものであり、気相での核生成、副生成物の生成や基板からの再蒸発等の、組成ずれの要因が多くあり、アズ・デボ状態では安定的に目的相を得ることは困難であり、これをそのままアニールしても必ずしも目的相を得ることが出来ない。

【0034】従って、フルオライト系構造を有する前駆物質を結晶核とすることによって、これを熱処理し目的相のビスマス層状化合物を得るという本発明による製造方法が有用である。

【0035】また、ビスマス酸化物の系では、理論組成からやや外れたところで最適な電気的特性を示すことも珍しくない。実際ここに示した本発明のビスマス層状化合物による薄膜においても、ビスマスがやや過剰に存在している。

【0036】前駆物質とするフルオライト系構造の化合物は、立方晶系のフルオライト構造の他、多少の非対称性も含んで正方晶系あるいは斜方晶系となる構造でもよい。

【0037】統いて、本発明によるビスマス層状化合物の製造方法の一具体例について説明する。この具体例は、組成がBi<sub>x</sub>SrTa<sub>y</sub>O<sub>z</sub>であるビスマス層状化合物による薄膜を作製する場合の例である。

【0038】自然酸化させたシリコンの(100)面上に、TiおよびPtをそれぞれ100nmずつ室温での

スパッタ法にて順次堆積させ、基板を形成する。

【0039】CVD法のソース材料として、例えばBiPh<sub>3</sub>、Sr(DPM)、Ta(O-iPr)<sub>5</sub>等を選択し、これらのソース材料をTHF（テトラヒドロフラン）等の有機溶媒に溶かし、それぞれ0.1M/1程度の濃度の溶液を作製する。

【0040】この溶液を初期値としてBi:Sr:Ta=2:1:2の液体体積比で混合して、搬送し気化器に導入する。このときソース材料が気化器内壁に析出付着しないように、気化器を適度に加熱しておく。

【0041】気化した溶液を、気化器からArキャリアガスと共にリアクターに導入する。

【0042】気化器やリアクターは10torr程度に減圧して、ソース溶液を気化させる。そして、気化したソース溶液を気相状態で基板上に搬送し堆積させる。

【0043】このとき基板の温度は600°C程度にしておく。

【0044】一方、酸化性ガス、例えば純酸素、酸素のバランスガス(Ar+酸素20%の混合ガス等)、オゾン、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>等を気化器を通さず、直接リアクターに導入する。

【0045】Arキャリアガスと酸化性ガスとは、それぞれマスフローコントローラにて流量が500sccm程度となるように調整して供給させる。

【0046】このようにして、結晶性に優れたフルオライト構造の単相に近い薄膜を得ることができる。

【0047】この薄膜のX線回折パターンを図2に、電子線回折图形を図3にそれぞれ示す。図2において、Fと記載されたピークは、フルオライト構造を有するビスマス化合物のピークであり、Ptと記載されたピークは、薄膜の下の基板のPtによるピークである。また記号F、Ptの後は、そのピークが相当する結晶面を表す。

【0048】図2および図3より、(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)の各面の反射によるピークが観察され、フルオライト構造の特徴をよく表している。

【0049】次に、このフルオライト構造を有する化合物による薄膜を、常圧酸素気流中で800°Cにて1時間の熱処理を行う。

【0050】この結果、目的の組成Bi<sub>x</sub>SrTa<sub>y</sub>O<sub>z</sub>を主相とするビスマス層状化合物による薄膜を得ることができた。

【0051】このビスマス層状化合物による薄膜のX線回折パターンを図4に示す。図4において、Ptは図2と同様に白金によるピークで、Biはビスマス層状化合物によるピークである。図4のX線回折パターンを図2のX線回折パターンと比較すると、酸化性雰囲気中におけるアニールによって相変化が起り、ピークの位置すなわちビスマス化合物の結晶構造が変化したことがわか

る。また、このビスマス層状化合物の制限視野回折像の観察結果は、計算によるものとよく一致しており、良好な結晶構造のビスマス層状化合物が得られていることが確認された。

【0052】さらに本実施例により作製した薄膜特性の評価のために、薄膜上にスパッタ法にて200nm程度の上部白金電極を形成し、この薄膜ヒステリシス特性を測定した。

【0053】図5にヒステリシス特性のグラフを示す。図5は印加電圧を1~5Vまで変えてそれぞれヒステリシスを測定したものである。印加電圧が3V以上の場合に、残留分極を表す $P_{r^+}$ 値(プラスの残留分極 $P_{r^+}$ とマイナスの残留分極 $P_{r^-}$ との差)が $10\mu C/cm^2$ 程度になっている。また図6に、図5で示したヒステリシス特性の測定における印加電圧の大きさと $\gamma = 2P_{r^+}/(P_{s^+} - P_{r^+})$ の値との関係をグラフに示す。 $P_{s^+}$ は最大印加電圧時の分極である。ヒステリシス形状という観点からみれば、この $\gamma$ 値が大きいほど大きい出力が取れる。従って図6により、この薄膜は印加電圧1Vの近傍で使うのが好ましいことがわかる。ただし、 $\gamma$ 値のピークの位置つまり動作電圧は、薄膜の膜厚により制御することができる。また、実際のデバイスにおける実効出力は動作電圧、ピット線容量等に大きく依存する。

【0054】(比較例) CVD法による基板上への前駆物質堆積時の基板温度を280°Cとすることにより、前駆物質をアモルファス構造とした以外は上述の実施例と同様の製法にてBi<sub>x</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>薄膜を作製した。この薄膜について、図6と同様にヒステリシス特性における $\gamma$ 値を測定したところ、上述の実施例と同様の原子組成比であるにも係わらず、本比較例においては $\gamma$ 値が小さくなることが確認された。この様な小さい $\gamma$ 値を示す薄膜を強誘電体メモリーに用いると著しい出力の低下を招き、十分な信頼性を確保することが難しい。

【0055】上述の実施例においては、目的のビスマス層状化合物をBi<sub>x</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の組成のものとしたが、その他の組成のビスマス層状化合物についても、同様にして目的の組成の薄膜を得ることが出来る。

【0056】上述の実施例では、ビスマス層状化合物の薄膜を形成した例であったが、薄膜に限らず、バルクのビスマス層状化合物の製造においても、本発明の製造方法を適用することができる。その例を次に示す。

【0057】目的のビスマス層状化合物の組成比になるように、原料の酸化ビスマス(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、水酸化ストロンチウム(Sr(OH)<sub>2</sub>)あるいは硝酸ストロンチウム(Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を秤量し、十分に混合して乳鉢にて粉碎することにより、粉末原料を作製する。ストロンチウム原料としては通常用いられる炭酸塩ではなく、比較的低温で分解する水酸化物あるいは硝酸塩を用いる。

【0058】この粉末原料をペレット状に加圧成形したあと、大気中で700°Cに3日間保持する。

【0059】加熱終了後、炉から素早く取り出し、液体窒素中に投入して急冷する。

【0060】これによりフルオライト構造のビスマスストロンチウムタンタル酸化物



を得ることができる。

【0061】このフルオライト構造の酸化物を前駆物質として、これを常圧酸素気流中800~1000°Cに熱処理して、ほぼ単相に近いビスマス層状化合物を得ることができた。

【0062】他に、ビスマス層状化合物の組成は、Bi<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>(Ta<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>としても良い。この場合、抗電界の値がBi<sub>x</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>より大きくなるものの、他の特性はほぼ同等であった。

【0063】本発明のビスマス層状化合物の製造方法は、上述の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

#### 【0064】

【発明の効果】上述の本発明による絶縁膜の形成方法によれば、前駆物質であるフルオライト構造の化合物を酸化性雰囲気で熱処理することにより、通常の方法で直接得ることが困難な、良好な電気特性を有するビスマス層状化合物を得ることができる。

【0065】また、上述の組成ずれに対する性質、すなわちフルオライト構造が組成ずれに対して広い許容を有すること、またビスマス層状化合物において理論組成からやや組成がずれた所で最適な電気的特性を示すことを利用して、本発明によりフルオライト系構造の化合物よりなる前駆物質を経由して、最適な電気的特性を示す組成のビスマス層状化合物を形成することができる。従って本発明により、良好な電気的特性を有する強誘電薄膜が得られる。

【0066】また組成ずれに対する許容性から、プロセスマージン、すなわち製造条件の許容性も大きくとることができ、より容易にビスマス層状化合物からなる電子デバイスの製造ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】フルオライト構造の金属酸化物の結晶構造図である。

【図2】本発明によるフルオライト構造の化合物の薄膜についてのX線回折パターンである。

【図3】本発明によるフルオライト構造の化合物の薄膜についての電子線回折图形である。

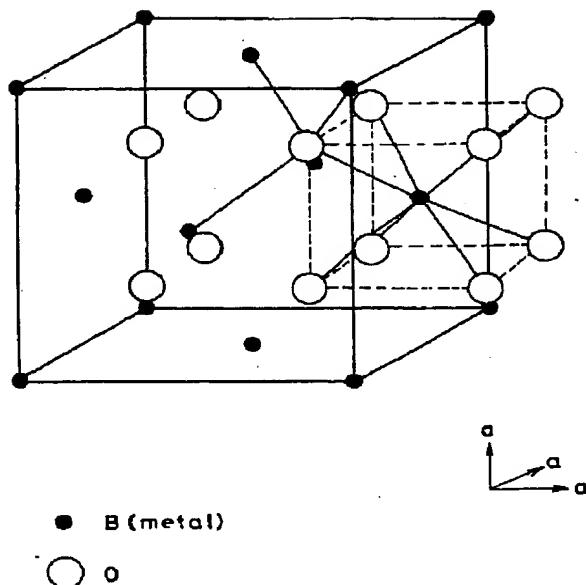
【図4】アニールにより生成したビスマス層状化合物薄膜のX線回折パターンである。

【図5】ビスマス層状化合物薄膜のヒステリシスの測定結果のグラフである。

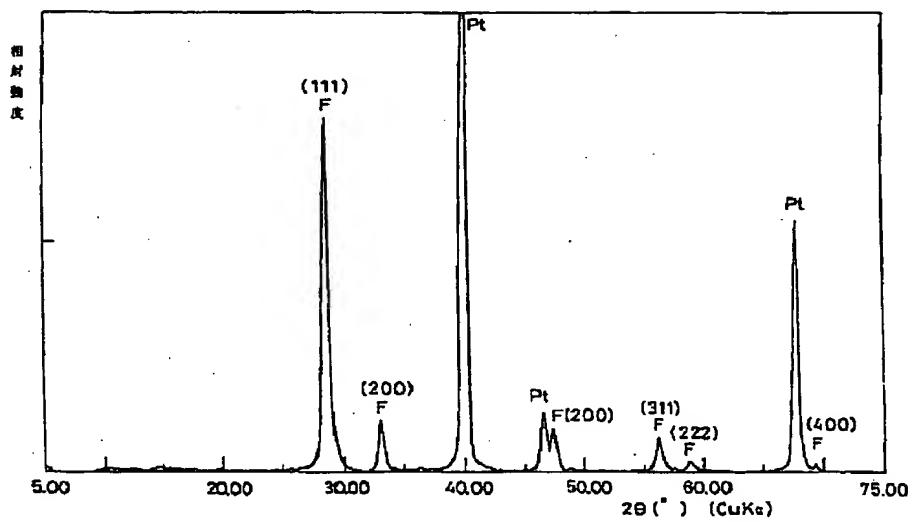
【図6】図5の測定における印加電圧と $\gamma$ 値の関係を示す

したグラフである。

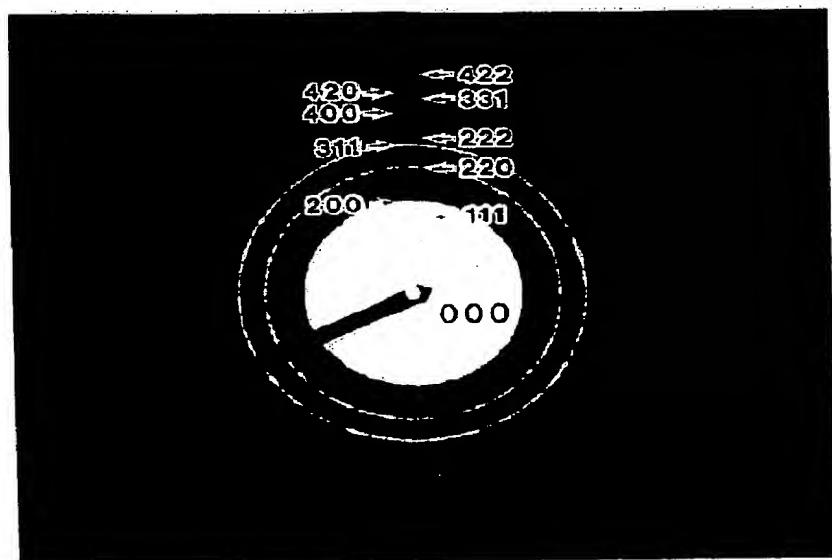
【図1】



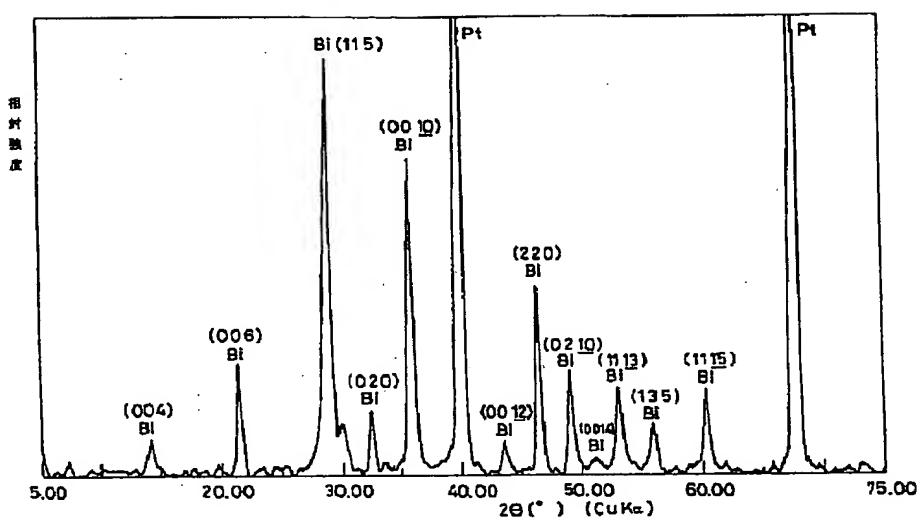
【図2】



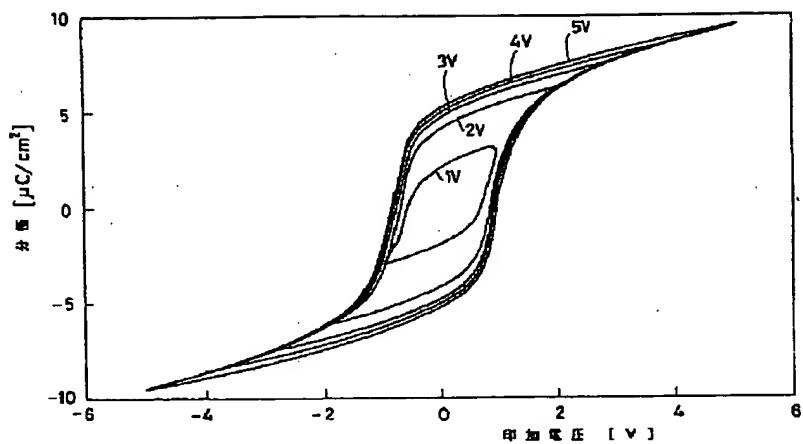
【図3】



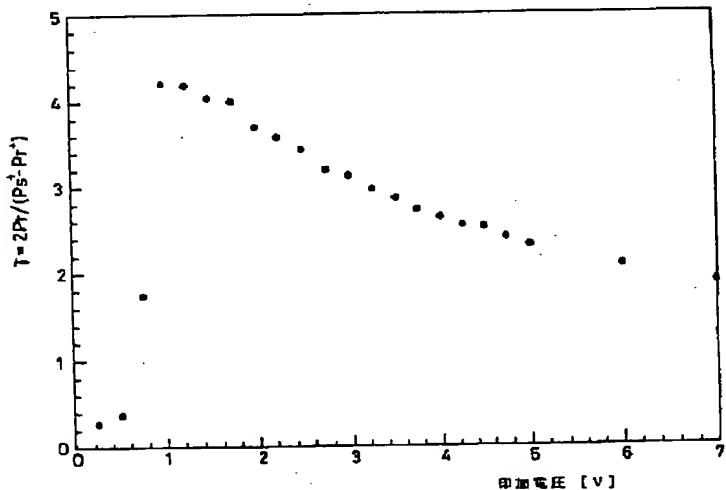
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>6</sup>  
H O I L 27/108  
21/8242  
39/24

識別記号      行内整理番号  
Z A A            9276-4M

F I  
H O I L 39/24  
27/10

技術表示箇所  
Z A A B  
6 5 1

(72) 発明者 池田 裕司  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内